

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07241848 A**

(43) Date of publication of application: **19.09.95**

(51) Int. Cl.  
**B29B 17/00**  
**B09B 3/00**  
**B09B 3/00**  
**// C08L 23/00**  
**C08L 23/04**  
**C08L 23/10**

(21) Application number: **06033315**

(22) Date of filing: **03.03.94**

(71) Applicant: **TOYODA SPINNING &  
WEAVING CO LTD TOYOTA  
CENTRAL RES & DEV LAB INC**

(72) Inventor: **IWAYAMA NOZOMI  
TANAKA TATSUO  
YAMAMOTO TAKASHI  
BOKU ISAO  
SUGIYAMA SHIGETOSHI  
SATO NORIO  
SUZUKI SHOICHI**

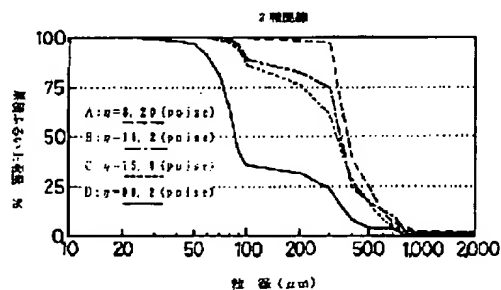
## (54) METHOD OF FINING COATING FILM OF COATING-FILMED RESIN-MOLDED ARTICLE

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To make a coating film fine in a kneading process to a degree wherein the shock strength of a resin-molded article produced from materials to be molded which are recycled from resin of waste materials of coating-filmed resin-molded articles is not reduced without removing the coating film.

**CONSTITUTION:** In a method of making a coating film of a coating-filmed resin- molded article fine, a mixture of crushed materials of the coating-filmed resin- molded article with a thermoplastic matrix resin whose viscosity is 2=90 poises (g/cm-sec) or more at 200°C is kneaded and extruded, and the coating film of the coating-filmed resin-molded article is thereby made fine to a degree wherein the moldability and physical properties of the thermoplastic matrix resin are not affected.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-241848

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

B 2 9 B 17/00

B 0 9 B 3/00

識別記号

Z A B

庁内整理番号

9350-4F

F I

技術表示箇所

B 0 9 B 3/00

Z A B

3 0 1 W

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-33315

(22) 出願日 平成6年(1994)3月3日

(71) 出願人 000241500

豊田紡織株式会社

愛知県刈谷市豊田町1丁目1番地

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 岩山 望

愛知県刈谷市豊田町1丁目1番地 豊田紡織株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

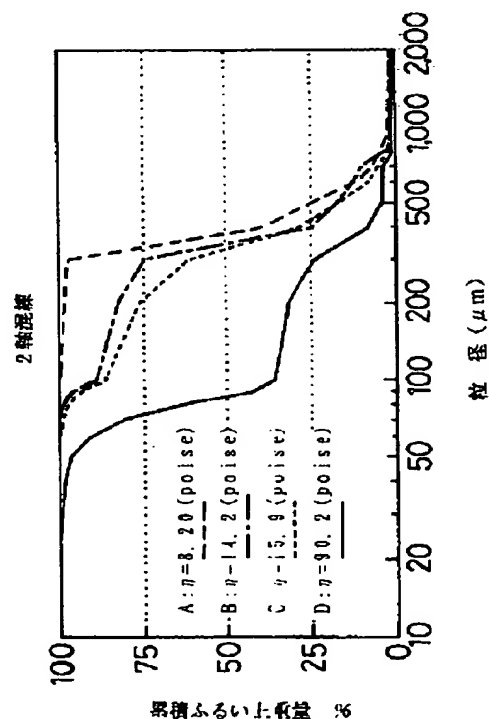
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗膜付き樹脂成形品の塗膜微細化方法

(57) 【要約】

【目的】 塗膜付き樹脂成形廃品を塗膜の取り除くことなく、この樹脂を再生成材料とした樹脂成形品が衝撃強度の低下を示さない程度に混練工程で塗膜を微細化することを目的とする。

【構成】 塗膜付き樹脂成形品の粉碎物と200℃における粘度が $\eta = 90 \text{ poise}$  ( $\text{g/cm} \cdot \text{sec}$ ) 以上の熱可塑性母材樹脂との混合物を混練して押出し、塗膜付き樹脂成形品の塗膜を該熱可塑性母材樹脂の成形性および物性に影響を与えない程度に微細化することを特徴とする塗膜付き樹脂成形品の塗膜微細化方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塗膜付き樹脂成形品の粉砕物と200℃における粘度が $\eta = 90 \text{ poise}$  ( $\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$ )以上の熱可塑性母材樹脂との混合物を混練して押出し、塗膜付き樹脂成形品の塗膜を該熱可塑性母材樹脂の成形性および物性に影響を与えない程度に微細化することを特徴とする塗膜付き樹脂成形品の塗膜微細化方法。

【請求項2】 塗膜付き樹脂成形品はポリプロピレン樹脂と不定形ポリオレフィン樹脂の混練物の成形品であり、熱可塑性母材樹脂はポリエチレン樹脂である請求項1記載の塗膜付き樹脂成形品の塗膜微細化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗膜付き樹脂成形品の再利用に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境保護の観点から樹脂成形品の再生利用が必要となっている。自動車部品にも樹脂成形品が利用されているが、その多くの樹脂成形品は塗装されておりその廃品の再利用が重要な課題となっている。これらの樹脂成形品に形成された塗膜は、通常3次元網目状に架橋して硬化されており熱硬化性で溶融しないし溶媒などにも溶解しない。この塗膜を除去するには機械的に削り取る以外に方法がない。したがって、予め塗膜をサンドブラストなどにより機械的に除去した後、粉砕して再生樹脂組成物とする方法が考えられるが、この方法では複雑な立体面をもつ部品では塗膜の除去に時間がかかるうえに、完全に除去できず工業的には不向きである。

【0003】この熱硬化性塗料で塗装された樹脂成形品の再生方法としては、粉砕した樹脂成形廃品をそのまま多軸押出機等の混練装置を用いて混練して、成形用再生樹脂組成物とする方法がおこなわれている。しかしこの方法では塗膜成分は、混練装置内で溶融せず成形用再生樹脂組成物中に粗大な異物として存在している。そのため、この樹脂成形廃品の粉砕物を含む樹脂組成物で成形された樹脂成形品は力学的性質が低下する。この樹脂成形品の力学的性質の低下は、特に、衝撃強度に顕著に現れる。このためこの成形用の再生樹脂組成物は、用途が衝撃強度を要しないものの分野に限定されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたもので、塗膜付の樹脂成形廃品を塗膜を取り除くことなく、混練工程で樹脂成形品が衝撃強度の低下を示さない程度に塗膜を微細化することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の塗膜付き樹脂成形品の塗膜微細化方法は、塗膜付き樹脂成形品の粉砕物と200℃における粘度が $\eta = 90 \text{ poise}$  ( $\text{g}/\text{cm} \cdot$

$\text{sec}$ )以上の熱可塑性母材樹脂との混合物を混練して押出し、塗膜付き樹脂成形品の塗膜を該熱可塑性母材樹脂の成形性および物性に影響を与えない程度に微細化することを特徴とする。

【0006】塗膜付き樹脂成形品は、通常、樹脂成形品の表面にウレタン塗料およびアミノ樹脂系塗料の塗膜が形成されたもので、たとえばポリプロピレン樹脂などオレフィン系樹脂その他汎用樹脂の成形品がある。具体的には、ポリプロピレン樹脂と不定形ポリオレフィン樹脂の混練物の成形品である塗膜付きPPバンパー廃品などがある。この塗膜付き樹脂成形品は、混練に際して押出機などに投入して押出成形できる程度の大きさに粉砕されて用いられる。

【0007】本発明の熱可塑性母材樹脂としては、200℃の粘度が $\eta = 90 \text{ poise}$  ( $\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$ )以上の高粘度を有する、たとえば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ナイロン樹脂などの通常の樹脂の高粘度グレード品が使用できる。この高粘度の熱可塑性母材樹脂は、たとえば、押出機などで混練する際に異質材が添加されていると、異質材に大きな剪断力を付与する。このため塗膜付き樹脂成形品の粉砕物を母材樹脂中に混入して混練すると、母材樹脂の剪断力と熱により粉砕物の塗膜は剥離され樹脂成分は溶融する。剥離された塗膜は、さらに母材樹脂の剪断力を受けて微粒子化される。その結果、塗膜付き樹脂成形品の塗膜は微細となり、この微細化された塗膜を含む樹脂組成物の成形性や物性、特に耐衝撃性に影響を与えない程度の大きさまで微細化塗膜とすることができる。

【0008】熱可塑性母材樹脂は、押出機中で混練できかつ混練時の剪断力が大きい高粘度をもっていることが必要であり、たとえば、200℃の粘度が $\eta = 90 \text{ poise}$ 以上のものが使用できる。熱可塑性母材樹脂の粘度が $\eta = 90 \text{ poise}$ 未満であると塗膜に加わる剪断力が不足して十分に塗膜が微細化されないのが好ましくない。混練には、樹脂混合物を十分に混練することのできる押出機が使用できる。たとえば、一軸押出機、二軸押出機、多軸押出機などが使用できる。混練時の温度は、少なくとも熱可塑性母材樹脂の成形温度以上の温度でおこなうことが好ましく、樹脂混合物中の成形温度の高い樹脂の成形温度より高い温度で混練することがより好ましい。

【0009】母材樹脂に添加する塗膜付き樹脂成形品の粉砕物の量は5～30重量%の範囲が好ましい。添加量が30重量%を超えると塗膜の微細化が均一に進行しないので好ましくない。また、添加量が5重量%未満であると粉砕品の活用効果が低下するので好ましくない。また樹脂混合物を混練時に、母材樹脂と塗膜付き樹脂成形品の樹脂との相溶性を促進する相溶化剤を添加することができる。また、混練時に樹脂には炭酸カルシウムなどの無機充填剤、カーボンブラックなどの顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤などの添加剤が配合

されていてもよい。

【0010】この混練生成物は、そのまま成形材料として使用できるが、同種の新材に適当量配合して使用することも可能である。この混練生成物は、通常の樹脂の成形法が適用できるが、射出成形、スタンピング成形、真空圧空成形用の材料としても使用することができる。

【0011】

【作用】本発明の塗膜の微細化方法では、高粘度に調製された熱可塑性母材樹脂材料と塗膜付き樹脂成形品の粉砕物との混合物が混練される。混練時にマトリックスとなる熱可塑性母材樹脂が高粘度であるので、共存する塗膜付き樹脂成形廃品の粉砕物は剪断力を受け塗膜片は樹脂から剥離され、さらに剪断力を受けて微細化されて微粒子状となり母材樹脂中に分散される。また塗膜が剥離された粉砕樹脂は熱と剪断力で母材樹脂中に分散される。このためこの混練物を含む成形材料で成形された成形品は、大きな形状の異物が存在しないので力学的強度、たとえば、低温での衝撃強度を新材と同程度に保持することができる。したがって、この方法で処理した混練物はそのまま、または新材に配合して、通常の成形材料として使用することができる。

【0012】このため塗膜付き樹脂成形廃品は、塗膜を予め処理することなく、粉砕・混練により成形用再生樹脂とすることができる。

【0013】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

(実施例) ポリプロピレン樹脂製のバンパー廃品 (P : 60重量%、EPR 30重量%、タルク 10重量

%) を約 5 mm 角に粉砕した。この粉砕物を粘度  $\eta = 90.2 \text{ poise (g/cm} \cdot \text{sec at } 200^\circ\text{C)}$  の高粘度ポリエチレン (HEPE) に表 1 に示す割合で添加し一軸および二軸押出機で  $220^\circ\text{C}$  で 5 分混練した。バンパー廃品の添加量は No. 1 が 5%、No. 2 が 10%、No. 3 が 20%、No. 4 が 30% である。No. 5 は No. 2 と同じ混合組成であり、混練を一軸の押出機で  $220^\circ\text{C}$  で 5 分混練した。

【0014】PP バンパー廃品が 30 重量% 以上混合・混練するとメルトテンションが低い PP の混入が多くなることにより高密度ポリエチレン (HDPE) のメルトテンションが低下するため溶融時の延伸性、高メルトテンションなどを必要とする真空圧空成形などが困難となる。また、全体の粘度も低下するので (PP の粘度は PE の  $1/30$ ) 塗膜の微粒子化も同様に困難になる。また PP バンパーの混合量が 10 重量% がより均一に混合し成形品は耐熱性が向上し、真空圧空成形性が最も優れていた。また、予め混合物の混練マスターバッチを押出機で作製した後、HDPE ペレットにドライブレンドして配合量を調製することもできる。

(比較例) 母材樹脂の PE の粘度を変え、バンパー廃品の配合量は 10% として二軸押出機で  $220^\circ\text{C}$  で 5 分混練した。No. 1 は粘度  $\eta$  が 8.2、No. 2 は粘度  $\eta$  が 14.2、No. 3 は粘度  $\eta$  が 15.9 である。No. 4 は No. 3 の混合物を一軸押出機で混練した。

【0015】

【表 1】

	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
PEペレット									
種類	D	D	D	D	D	A	B	C	C
配合比	95	90	80	70	90	90	90	90	90
PE母材の粘度 $\eta$ (poise)	90.2	90.2	90.2	90.2	90.2	8.2	14.2	15.9	15.9
塗膜付きPP	5	10	20	30	10	10	10	10	10
バンパー廃品中									
PP: 60%	3	6	12	18	6	6	6	6	6
EPR: 30%	1.5	3	6	9	3	3	3	3	3
タルク: 10%	0.5	1	2	3	1	1	1	1	1
混練用押出機	2軸	2軸	2軸	2軸	1軸	2軸	2軸	2軸	1軸
品質評価結果									
塗膜の微粒子化	○	○	○	○	○	×	×	×	×
効果									
成形性	○	○	○	○	○	—	—	—	—
耐衝撃性	99	104	81	67	82	41	41	61	64

(塗膜の微粒子化効果) 2軸混練について、使用した母材樹脂の粘度と混練後の塗膜の粒径分布を累積ふるい上重量で表したのが図1、1軸混練について、使用した母材樹脂の粘度と混練後の塗膜の粒径分布を累積ふるい上重量%で表したのが図2である。表1には、塗膜の粒径

のミディアム値が $100\mu\text{m}$ 未満を○、ミディアム値が $100\mu\text{m}$ 以上を×とした。  
【0016】塗膜粒子の測定は、混練品をホットプレス(230℃以上)にて、溶融プレスし、フィルム状に伸ばす。このフィルムを拡大鏡又は顕微鏡にて写真撮影し、塗膜の粒子径を直接測定する。微粒子化した塗膜の粒径分布は、粘度の高い母材樹脂(HEPE)Dで混練すると、粘度の低い母材樹脂A、B、Cの場合より小粒径のものが増加していることがわかる。また、累積ふるい上重量%のグラフ(図1、図2)によると、母材樹脂

の粘度 $\eta$ が90以上であれば一軸押出機で混練した場合は塗膜の60%が $100\mu\text{m}$ 以下までに微粒子化されている。さらに、2軸押出機で混練をおこなうと塗膜の75%が $100\mu\text{m}$ 以下までに微粒子化されていた。  
(耐衝撃性) 上記の各混練物をペレット化し、このペレットを用いて射出成形により $63\times 12\times 6\text{mm}$ の矩形の試験片を成形した。この試験片にノッチを付けて、ASTM D256のTEST METHOD A(CANTILEVER BEAM (IZOD-TYPE)TEST)によって-30℃におけるアイゾット衝撃強度を測定した。表1にはPE母材

の衝撃強度を100%とし、試験片の衝撃強度保持率(%)で示した。実施例3、4はPPの混入比率が高いためPPの影響が加わっている。PPのアイゾット衝撃値は50J/m、PEのアイゾット衝撃値は225J/mである。塗膜の影響のみを想定するとアイゾット衝撃保持率は向上している。

【0017】樹脂中に存在する塗膜片の影響が最も大きい低温アイゾット衝撃強度、 $\eta=90$ 以上の母材樹脂を用いて一軸ルータによる混練によっても強度保持率は80%を超えている。これは塗膜の影響というよりもPPの影響と思われる。また母材樹脂粘度が上がるにしたがい、衝撃強度保持率も上がっていることは、塗膜粒のサイズ分布を見ても、塗膜の微粒子化は母材の粘度に依存していることがわかる。

【0018】ポリエチレンに配合する塗膜付きPP粉砕物の配合量を変えて、それを一軸および二軸押出機で混練したサンプルについて上記と同様に衝撃強度を測定した結果を図3および図4に示す。特に二軸で混練し、10重量%配合したものは、アイゾット強度が著しく向上することを示している。図3、図4から、母材に対して塗膜付PPの粉砕物は30重量%程度配合しても規格値を満たしておりこの配合量までの添加が可能であることを示している。

(成形性) 混練物の成形性は、各混練品を真空圧空成形によりフェンダライナを成形して次の項目を基準として

評価した。評価基準は、成形可能で、製品の重量バラツキが1%以内、製品に変形、亀裂、割れ、穴などの欠陥のなきこと。これを満足するもの○、成形可能で基準のいずれかが不足するもの△、成形不可を×とした。

【0019】比較例の混練品はポリマー自身の粘度が低く流れ性がよいため、真空圧空成形はできなかった。PPバンパー廃品の塗膜を微粒子化した混練物を射出成形で使用するためには、高粘度であるため型内での樹脂のまわりが十分でない場合があり直接射出成形に使用するの10は好ましくない。射出成形で使用するためには、この混練品を母材樹脂と同一樹脂の射出グレードのものとドライブレンドして使用するのがよい。混練品と母材との混入比率は重要ではない。同一樹脂であるので混練性は良好であり射出グレードの流れ性を損なわない程度の量\*

\*の混入が可能である。およそ10重量%程度の混練物の配合であれば、射出グレードの流れ性を損なうことなく、物性の安定した成形品が得られる。ただし、混入比率の適量は母材の種類、粘度（または流れ性）、射出グレードの種類、粘度（または流れ性）により厳密には異なる。

【0020】高粘度の熱可塑性樹脂母材の種類をPE、PP、PAに変え、これに塗膜付きPPバンパー廃品を混入して一軸押出機で混練した。この混練品を熱可塑性樹脂母材の新材と物性を比較したのが表2である。表2に示すように他の樹脂にも添加して使用することが可能である。

【0021】

【表2】

PE	耐熱性 HTD ℃	
	新材	混練品
	60	65
PP	耐衝撃性（低温アイゾット J/m）	
	新材	混練品
	29.4	32.6
PA	曲げ弾性率（平衡水分時 MPa）	
	新材	混練品
	1471	1767

低温アイゾット衝撃強度 -30℃

平衡水分時 23℃、50%RH

【0022】

【発明の効果】本発明の方法によれば、塗膜付き樹脂成形品の塗膜は、高粘度の母材と共に混練されることによる剪断力を受けて微細化される。その結果、この混練品は、成形材料の一部として添加されても微細化された塗膜粒子が成形品の成形性や、物性に悪影響を与えなくなる。そのため塗膜付き樹脂成形品の粉碎物の再利用に際して、塗膜を剥離したり・除去する工程が不要となり容易に再利用しやすくなる。したがって、本発明の方法により新材の使用量が減らせ、原料および製造工程での経

済効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

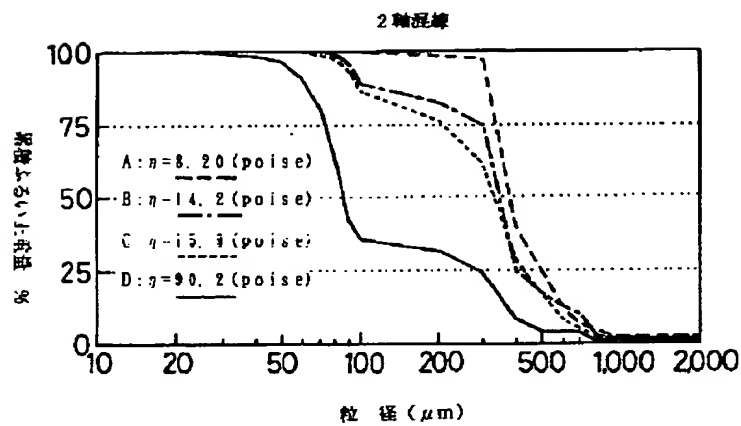
【図1】 この図は二軸押出機で混練後の樹脂中の塗膜の粒径の累積ふるい上の重量%を示す線グラフである。

【図2】 この図は一軸押出機で混練後の樹脂中の塗膜の粒径の累積ふるい上の重量%を示す線グラフである。

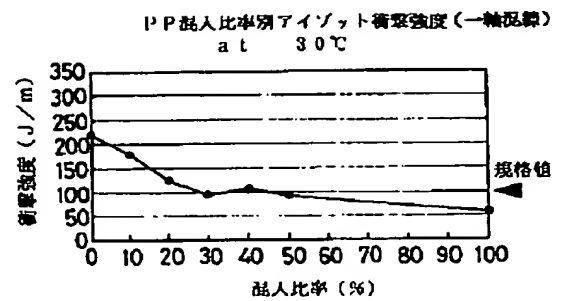
40 【図3】 この図はPEに配合するPPバンパー廃品の配合比率を変え、これを一軸押出機で混練した場合のアイゾット衝撃の変化のグラフである。

【図4】 この図はPEに配合するPPバンパー廃品の配合比率を変え、これを二軸押出機で混練した場合のアイゾット衝撃の変化のグラフである。

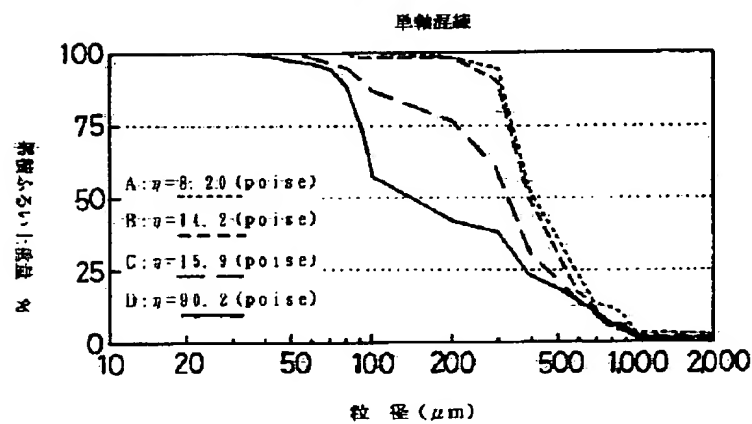
【図1】



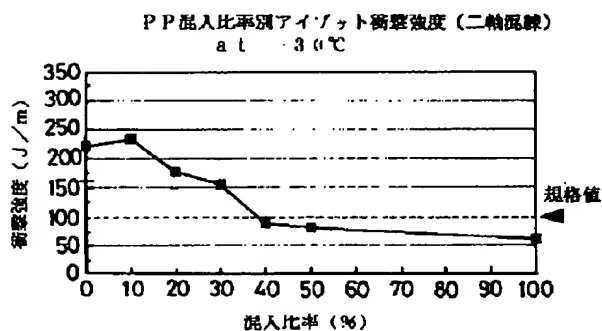
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
// C 0 8 L 23/00  
23/04

識別記号  
LCD  
LDC

片内整理番号

F I

技術表示箇所



23/10

(72)発明者 田中 達夫  
愛知県刈谷市豊田町1丁目1番地 豊田紡  
織株式会社内

(72)発明者 山本 孝  
愛知県刈谷市豊田町1丁目1番地 豊田紡  
織株式会社内

(72)発明者 朴 勲夫  
愛知県刈谷市豊田町1丁目1番地 豊田紡  
織株式会社内

(72)発明者 杉山 繁利  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 佐藤 紀夫  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鈴木 正一  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内